

01;02

©1992 г.

## ИОНИЗАЦИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ РЕЗОНАНСНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ $\text{Ne}(3s^{1,3}P_1)$ С МОЛЕКУЛАМИ $\text{H}_2$ И $\text{D}_2$

*А.Л.Загребин, Е.П.Пермогорова*

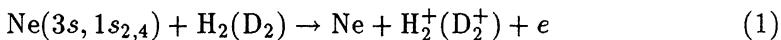
В рамках метода псевдопотенциала вычислены термы квазимолекулы  $\text{Ne}(2p^53s)-\text{H}_2$ . Показано, что потенциальные поверхности для всех состояний  $\text{Ne}(3s)-\text{H}_2$  практически совпадают (в достижимой для тепловых столкновений области) и слабо зависят от ориентации молекулы  $\text{H}_2$ . Выполнен анализ автоионизационных ширин резонансно-возбужденных квазимолекулярных состояний  $\text{Ne}(3s^{1,3}P_1)-\text{H}_2$ . Сечения и константы скорости ионизации для столкновений резонансно-возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s^{1,3}P_1)$  с молекулами  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  представлены в виде сумм рассчитанных вкладов прямого механизма ионизации и вкладов обменного механизма, которые выражены через экспериментальные сечения и константы для метастабильных атомов  $\text{Ne}(3s^3P_{0,2})$ . Полученные при  $T = 300$  К константы скорости ионизации согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что для столкновений  $\text{Ne}(3s^1P_1)+\text{H}_2, \text{D}_2$  процесс ионизации определяется прямым механизмом, так что вычисленные с учетом только этого механизма значения дают хорошие оценки для сечений и констант скорости ионизации. Для столкновений  $\text{Ne}(3s^3P_1)+\text{H}_2, \text{D}_2$  процесс ионизации определяется обменным механизмом, и сечения (константы) близки к соответствующим величинам для метастабильных атомов  $\text{Ne}(3s^3P_{0,2})$ . Вычислены также коэффициенты диффузии возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s^{1,3}P_j)$  в молекулярном водороде и дейтерии.

### Введение

Процессы ионизации при тепловых столкновениях ( $T \sim 300$  К) возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s^{1,3}P_j)$  с атомами тяжелых инертных газов  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ , и молекулой  $\text{H}_2$  представляют значительный интерес в связи с созданием лазеров на переходах  $3p - 3s$  атома неона с пеннинговской очисткой нижних лазерных уровней (см., например, [1]). К настоящему времени детальные экспериментальные данные получены для столкновений метастабильных атомов  $\text{Ne}(3s^3P_{0,2})$  с атомами  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  и  $\text{Xe}$  [2-6]. Теоретический анализ процессов ионизации при столкновениях резонансно-возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s^{1,3}P_1)$  с атомами  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  и  $\text{Xe}$  выполнен в [7,8]. Результаты расчетов [7,8] согласуются с единственными экспериментальными данными [9] для столкновений  $\text{Ne}(3s^3P_1)+\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  при  $T = 300$  К.

Процессы ионизации при столкновениях возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s)$  с молекулой водорода исследованы менее полно. В работах [9-14] получены экспериментальные сечения и константы скорости ионизации для столкновений  $\text{Ne}(3s^3P_{0,2}) + \text{H}_2$ , а в [9,15] — константы для столкновений  $\text{Ne}(3s^1,^3P_1) + \text{H}_2$ . Почти все результаты относятся к температуре  $T \approx 300$  К. Отметим, что полученные в [10] при  $T = 300, 500, 650$  К константы скорости ионизации завышены по сравнению с данными других авторов (при  $T = 300$  К).

В данной работе выполнен анализ потенциальных поверхностей взаимодействия и автоионизационных ширин для квазимолекулы  $\text{Ne}(3s) - \text{H}_2$ . Сечения и константы скорости ионизации для столкновений резонансно-возбужденных атомов неона<sup>1</sup> с молекулой  $\text{H}_2(\text{D}_2)$



представлены в виде сумм рассчитанных вкладов прямого механизма ионизации и вкладов обменного механизма.<sup>2</sup> Для определения вкладов обменного механизма в константы скорости ионизации для резонансно-возбужденных атомов используются экспериментальные константы для метастабильных атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_{3,5})$ . Полученные при  $T = 300$  К константы скорости ионизации для резонансно-возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_{2,4})$  согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Показано, что для атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_2)$  определяющий вклад в ионизацию дает прямой механизм. Поэтому вычисленные при различных энергиях и температурах вклады прямого механизма в сечения и константы скорости ионизации дают хорошие оценки для полных сечений и констант скорости ионизации при столкновениях  $\text{Ne}(3s, 1s_2) + \text{H}_2, \text{D}_2$ . Для атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_4)$  определяющий вклад в ионизацию дает обменный механизм, так что экспериментальные данные для метастабильных атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_3)$ ,  $\text{Ne}(3s, 1s_5)$  могут служить хорошими оценками для сечений и констант скорости ионизации при столкновениях  $\text{Ne}(3s, 1s_4) + \text{H}_2, \text{D}_2$ . Вычислены также коэффициенты диффузии возбужденных атомов  $\text{Ne}(2p^5 3s^1,^3P_J)$  в водороде и дейтерии.

### Взаимодействие возбужденных атомов $\text{Ne}(2p^5 3s)$ с молекулой водорода

Для расчета потенциальных поверхностей системы  $\text{Ne}(2p^5 3s) - \text{H}_2$  воспользуемся методом псевдопотенциала, предложенным в [16,17] для расчета взаимодействия возбужденных атомных частиц с гомоядерными молекулами. Условия применимости этого метода рассмотрены в [16,17].

Одноэлектронный оператор взаимодействия возбужденного атома  $A(nl)$  и молекулы  $M_2$  представляется в виде

$$\hat{U} = \hat{V}^{ex} + \hat{V}^{pol} + \hat{V}^q, \quad (2)$$

<sup>1</sup> Для уровней конфигурации  $\text{Ne}(2p^5 3s)$  наряду с обозначениями  $LS$ -типа связи используются обозначения Пашена (уровни  $1s_2, 1s_3, 1s_4, 1s_5$  соответствуют уровням  $^1P_1, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$  в обозначениях  $LS$ -связи).

<sup>2</sup> Другие возможные каналы ионизации с образованием молекулярных ионов  $\text{NeH}^+$  и  $\text{NeH}_2^+$  имеют существенно меньшие сечения, чем процесс (1) [12-14].

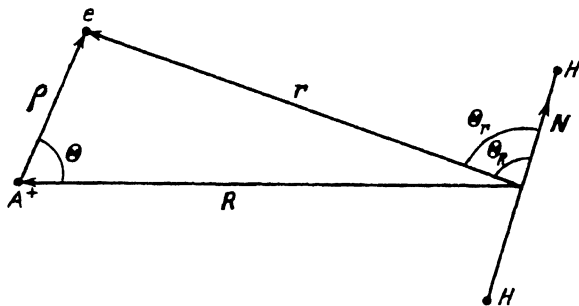


Рис. 1. Системы координат, используемые для расчета матричных элементов взаимодействия.

$\varphi$  — угол между плоскостями  $(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  и  $(\mathbf{R}, \mathbf{N})$ .

где

$$\hat{V}^{ex} = 2\pi L_0 \delta(\mathbf{r}) \quad (3)$$

— оператор короткодействующего взаимодействия возбужденного электрона с молекулой  $M_2$ ;  $L_0$  — длина рассеяния медленного электрона на локализованной в области  $r < r_0$  части потенциала взаимодействия электрона с молекулой (при определении  $L_0$  электрон-молекулярный потенциал в области  $r > r_0$  полагается равным нулю);  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор возбужденного электрона, отсчитанный от центра масс молекулы  $M_2$  (рис. 1);  $r_0$  — характерный радиус молекулы  $M_2$ ;  $\delta(\mathbf{r})$  — дельта-функция Дирака.

Оператор  $\hat{V}^{ex}$  включает в себя обменное взаимодействие электрона с молекулой и поляризационное электрон-молекулярное взаимодействие в области  $r < r_0$ . Отметим, что электрон-молекулярное взаимодействие при малых  $r$  описывается потенциалом нулевого радиуса, что позволяет не детализировать вид потенциала в области  $r < r_0$ . Оператор

$$\hat{V}^{pol} = \begin{cases} -\frac{\beta}{2} \left( \frac{1}{R^4} - \frac{2(\mathbf{R}\mathbf{r})}{R^3 r^3} + \frac{1}{r^4} \right); & r \geq r_0, \\ 0; & r < r_0/cr \end{cases} \quad (4)$$

учитывает поляризационное взаимодействие двух зарядов (электрон и ионный остов  $A^+$ ) с молекулой  $M_2$  при  $r \geq r_0$  (поляризационное взаимодействие при  $r < r_0$  включено в оператор  $\hat{V}^{ex}$ ). В (4) пренебрегается анизотропностью поляризуемости молекулы  $M_2$ , так как для  $M_2 = H_2$  соответствующий вклад в величину взаимодействия мал [16,17],  $\beta$  — дипольная поляризуемость молекулы  $M_2$ ,  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор остова  $A^+$ , отсчитанный от центра масс молекулы  $M_2$ .

Оператор

$$\hat{V}^q = \frac{QP_2(\cos \theta_R)}{R^3} - \frac{QP_2(\cos \theta_r)}{r^3} \quad (5)$$

учитывает взаимодействие зарядов ионного остова  $A^+$  и возбужденного электрона с квадрупольным моментом  $Q$  молекулы  $M_2$ ,  $\theta_R$  и  $\theta_r$  — углы между осью молекулы  $M_2$  и векторами  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{r}$  соответственно (рис. 1),  $P_2(x)$  — полином Лежандра. При вычислении матричных элементов

$$U_{nlm, n'l'm'}(R, \theta_R) = \langle \Phi_{nlm} | \hat{U} | \Phi_{n'l'm'} \rangle, \quad (6)$$

где  $\Phi_{nlm}(\rho) = f_{nl}(\rho)Y_{lm}(\rho/\rho)$  — невозмущенная волновая функция возбужденного электрона атома  $A(nl)$ ;  $\rho$  — радиус-вектор возбужденного электрона, отсчитанный от ионного остова  $A^+$ ; в [16,17] использовались аналитические аппроксимации радиальных волновых функций  $f_{nl}(\rho)$ .

Во многих случаях, когда волновые функции  $f_{nl}$  заданы в виде таблиц или аналитических выражений, отличных от использованных в [16,17], удобны выражения для матричных элементов  $U_{nlm, n'l'm'}$ , не конкретизирующие вид волновых функций  $f_{nl}(\rho)$ . Для случая взаимодействия возбужденных атомов  $A^+$  с атомами инертных газов в основном состоянии, когда в (2) отсутствует член  $\hat{V}^0$ , такие выражения для матричных элементов (6) получены в [18,19]. Аналогичные выражения можно получить и для взаимодействия с молекулой. Окончательно матричные элементы (6) представляются в виде

$$U_{nlm, n'l'm'}(R, \theta_R) = U_{nlm, n'l'm}^{ex} \delta_{mm'} + U_{nlm, n'l'm}^{sc} \delta_{mm'} + U_{pol}^{ion} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} + U_{nlm, n'l'm'}^q \quad (7)$$

Величина  $U_{nlm, n'l'm}^{ex}$  включает в себя матричный элемент  $2\pi L_0 \times \times \Phi_{nlm}^*(-\mathbf{R})\Phi_{n'l'm}(-\mathbf{R})$  оператора  $\hat{V}^{ex}$  (3) и сильно зависящую от параметра  $r_0$  часть  $-2\pi(\beta/r_0)\Phi_{nlm}^*(-\mathbf{R})\Phi_{n'l'm}(-\mathbf{R})$  матричного элемента оператора  $\hat{V}^{pol}$  (4), так что

$$U_{nl0, n'l'0}^{ex} = 2\pi B \Phi_{nl0}^*(-\mathbf{R})\Phi_{n'l'0}(-\mathbf{R}), \quad (8)$$

где  $B = L$ ,  $L = L_0(\beta/r_0)$  — „наблюдаемая“ длина рассеяния медленного электрона на молекуле  $M_2$ ; при  $m = 0$  матричный элемент  $U_{nlm, n'l'm}^{ex} = 0$ .

В [16] с учетом энергетической зависимости оператора электрон-молекулярного рассеяния получено более точное выражение для величины

$$B = \begin{cases} L + \alpha L^2 + \frac{\alpha}{3} Q L P_2(\cos \theta_R) - \frac{4}{3} \alpha^2 \beta L \ln \alpha; & R \geq \frac{1}{|E^*|}, \\ L; & R < \frac{1}{|E^*|}, \end{cases} \quad (9)$$

где

$$\alpha = \left| 2 \left( E^* + \frac{1}{R} \right) \right|^{1/2},$$

$E^* < 0$  — энергия связи возбужденного электрона (предполагается, что энергии связи  $E_{nl}$  и  $E_{n'l'}$  близки).

Отметим, что функция  $B(R)$  имеет разрыв производной при  $R = 1/|E^*|$ . Соответствующие особенности матричных элементов (8) сглаживались при расчетах. Величина

$$U_{pol}^{ion} = -\frac{\beta}{2T^4} \quad (10)$$

представляет собой поляризационное ион-молекулярное взаимодействие и является матричным элементом первого члена оператора  $\hat{V}^{pol}$  (4). При

малых  $R$  сумма поляризаационного потенциала (5) и ион-молекулярной части  $(QP_2(\cos\theta_R)/R^3)$  оператора  $\hat{V}^q$  (5) может быть заменена на "истинный" матричный элемент оператора ион-молекулярного взаимодействия, учитывающий, в частности, обменное взаимодействие остова  $A^+$  с молекулой  $M_2$ . Неучтенная в  $U_{pol}^{ion}$  и в  $U_{nlm,n'l'm}^{ex}$  часть оператора  $\hat{V}^{pol}$  дает матричный элемент  $U_{nlm,n'l'm}^{sc}$ , который характеризует экранирование поляризаационного ион-молекулярного взаимодействия полем возбужденного электрона. Выражения для матричных элементов  $U_{nlm,n'l'm}^{sc}$  совпадают с полученными в [18,19] для случая взаимодействия возбужденных атомных частиц с атомами инертных газов. В частности,

$$U_{n00,n00}^{sc}(R) = \frac{\beta}{8R} \int_0^\infty \frac{|f_{n0}(\rho)|^2 \rho}{(R+\rho)^2} d\rho + \frac{\beta}{R^4} \int_0^R |f_{n0}(\rho)|^2 \rho^2 d\rho + \frac{\beta}{8R} \frac{d}{dx} v_p \int_0^\infty \frac{|f_{n0}(\rho)|^2}{x-\rho} d\rho \Big|_{x=R}. \quad (11)$$

Матричные элементы оператора  $\hat{V}^q$  (5) вычисляются аналогично матричным элементам оператора  $\hat{V}^{pol}$  [18,19] путем перехода от переменных  $r, \theta_r, \varphi$  к переменным  $\rho$  и  $\theta, \varphi$  (рис. 1). В частности, диагональный матричный элемент для сферически-симметричного  $s$ -состояния

$$U_{n00,n00}^q = \frac{QP_2(\cos\theta_R)}{R^3} \int_R^\infty |f_{n0}(\rho)|^2 \rho^2 d\rho \quad (12)$$

соответствует взаимодействию заряда остова  $A^+$  и части электронного облака (в области  $\rho < R$ ) с квадрупольным моментом молекулы.

При вычислении потенциальных поверхностей системы  $Ne(3s)-H_2$  в области больших и средних  $R$  можно пренебречь взаимодействием различных конфигураций  $Ne(nl)-N_2$ . Поэтому потенциальная поверхность определяется диагональным матричным элементом  $U_{300,300}(R, \theta_R)$ . Вычисленные при углах  $\theta_R = 0, \pi/4, \pi/2$  зависимости  $U_{300,300}(R)$  приводятся на рис. 2. При расчете использовались значения  $L = 1.1$  а.е.,  $\beta = 5.5$  а.е.,  $Q = 0.5$  а.е. [17,18] и хартри-фоковская волновая функция  $3s$ -электрона [20]. Отметим, что потенциальная поверхность  $U_{300,300}(R, \theta_R)$  слабо зависит от угла  $\theta_R$ .

Внутриатомные взаимодействия (обменное взаимодействие возбужденного  $3s$ -электрона с остовом  $Ne^+$  и спин-орбитальное взаимодействие) приводят к мультиплетному расщеплению конфигурации  $Ne(2p^5 3s)$ . Эти взаимодействия могут быть введены в эффективный гамильтониан квазимолекулы [21,22]. В итоге образуются четыре идентичные потенциальные поверхности, коррелирующие при  $R \rightarrow \infty$  с состояниями  $Ne(2p^5 3s, 1s_i)-H_2$ .

Неучтенное обменное взаимодействие остова  $Ne^+$  с молекулой  $H_2$  зависит от ориентации полного электронного углового момента  $j$  иона  $Ne^+$

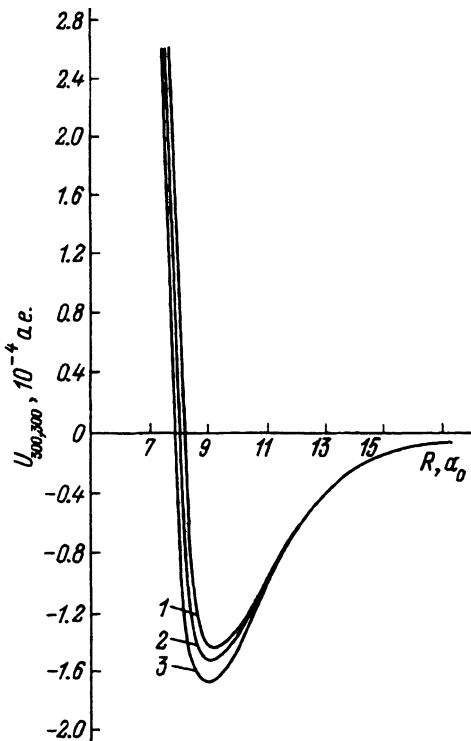


Рис. 2. Матричные элементы  $U_{300,300}(R, \theta_R)$  взаимодействия  $\text{Ne}(3s)\text{-H}_2$  при  $\theta_R = 0$  (1),  $\pi/4$  (2),  $\pi/2$  (3).

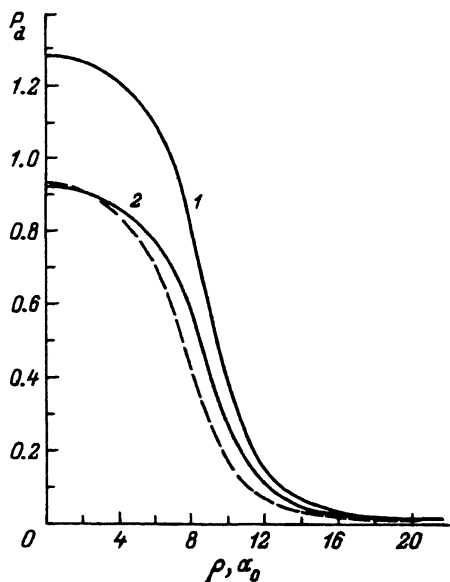


Рис. 3. Зависимости  $10 \times \bar{P}_2^d$  (1) и  $100 \times \bar{P}_4^d$  (2) от параметра удара.

$E = 0.05$  (сплошные кривые),  $0.10$  эВ (штриховая).

относительно вектора  $\mathbf{R}$  и определяет расщепление вырожденных в пределе  $R \rightarrow \infty$  потенциальных поверхностей. В случае взаимодействия  $\text{Ne}(2p^5 3s)\text{-Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  такое расщепление потенциальных кривых в достижимой при тепловых столкновениях области  $R$  мало [7, 21, 22]. Можно ожидать, что и в случае взаимодействия  $\text{Ne}(2p^5 3s)\text{-H}_2$  расщепление потенциальных поверхностей в достижимой области  $R$  также мало.

Таким образом, при анализе процесса ионизации незначительное расщепление потенциальных поверхностей  $U_{q(i)}(R, \theta_R)$  взаимодействия  $\text{Ne}(1s_i)\text{-H}_2$  ( $q$  — набор квантовых чисел, характеризующих состояние квазимолекулы  $\text{Ne}(1s_i)\text{-H}_2$ ) в области малых  $R$  можно не учитывать и полагать все потенциальные поверхности  $\text{Ne}(^1P_1, ^3P_{0,1,2})\text{-H}_2$  идентичными. Слабая зависимость потенциала взаимодействия от угла  $\theta_R$  позволяет не учитывать вращение молекулы  $\text{H}_2$  в процессе столкновения (характерный период вращения сопоставим с временем столкновения) и считать потенциал взаимодействия центральным (при расчетах полагалось  $\bar{U}(R) = U(R, \theta_R = \pi/4)$ ).

Поскольку процесс ионизации (1) при тепловых энергиях происходит в области достаточно больших расстояний  $R$  (рис. 2), то будем, как и для взаимодействия  $\text{Ne}^*$ ,  $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  [7, 23, 24], считать, что автоионизационные ширины резонансных квазимолекулярных состояний  $\text{Ne}(2p^5 3s, 1s_{2,4}) - \text{H}_2$  представляются в виде сумм вкладов двух частей, соответствующих дальнедействующему прямому и короткодействующему обменному механизмам ионизации,

$$\Gamma_{q(i)}(R, \theta_R) = \Gamma_{q(i)}^d(R, \theta_R) + \Gamma_{q(i)}^{ex}(R, \theta_R). \quad (13)$$

В (13) пренебрегается интерференцией вкладов прямого и обменного механизмов ионизации [25, 26]. Для метастабильных состояний ( $i = 3, 5$ ) вклад в автоионизационную ширину  $\Gamma_{q(i)}(R, \theta_R)$  дает только обменный механизм.

Как показали расчеты, вероятность ионизации в процессе столкновения  $\text{Ne}(1s_i) - \text{H}_2$  мала ( $P_i \ll 1$ ) (см. ниже). Поэтому при анализе реакции (1) можно не учитывать уменьшение заселенности исходного состояния в ходе столкновения. В достижимой для тепловых столкновений области  $R$  потенциальные поверхности для различных квазимолекулярных состояний  $\text{Ne}(2p^5 3s) - \text{H}_2$  практически совпадают, а их расщепление (для вырожденных в пределе  $R \rightarrow \infty$  состояний) мало. Таким образом, при анализе процесса (1) усреднение по начальным состояниям квазимолекулы ( $q$ ) и углу  $\theta_R$  можно провести уже на уровне автоионизационных ширин

$$\bar{\Gamma}_i(R) = \bar{\Gamma}_i^d(R) + \bar{\Gamma}_i^{ex}(R). \quad (14)$$

Для усредненной автоионизационной ширины  $\bar{\Gamma}_i^d(R)$  прямого механизма воспользуемся диполь-дипольным приближением [27, 28]. Тогда

$$\bar{\Gamma}_i^d(R) = \frac{1}{2} \frac{f_i \sigma_i^{ph} c}{\pi \omega_i^2 R^6}, \quad (15)$$

где  $f_i$  и  $\omega_i$  — сила осциллятора для поглощения и частота перехода  $\text{Ne}(1S_0 - 1s_i)$ ;  $c$  — скорость света;  $\sigma_i^{ph}$  — сечение фотоионизации молекулы  $\text{H}_2$  на частоте  $\omega_i$ , усредненное по начальным состояниям и просуммированное по конечным состояниям иона  $\text{H}_2^+$ .

При расчетах использовались значения  $f_2 = 0.15$ ,  $f_4 = 0.010$ ,  $\omega_2 = 0.619$  а.е.,  $\omega_4 = 0.613$  а.е. из справочника [29] и  $\sigma_2^{ph} = \sigma_4^{ph} = 0.34$  а<sub>0</sub><sup>2</sup> [9, 30].

Усредненную ширину обменного механизма автоионизации резонансного состояния квазимолекулы ( $i = 2, 4$ ), как и для случая взаимодействия  $\text{Ne}(1s_i) - \text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  [7], выразим через усредненные ширины автоионизации метастабильных квазимолекулярных состояний ( $i = 3, 5$ ), которые определяются только обменным механизмом ( $\bar{\Gamma}_3 = \bar{\Gamma}_3^{ex}$ ,  $\bar{\Gamma}_5 = \bar{\Gamma}_5^{ex}$ ),

$$\bar{\Gamma}_2^{ex}(R) = \alpha^2 \bar{\Gamma}_3(R) + \beta^2 \bar{\Gamma}_5(R), \quad (16)$$

$$\bar{\Gamma}_4^{ex}(R) = \beta^2 \bar{\Gamma}_3(R) + \alpha^2 \bar{\Gamma}_5(R). \quad (17)$$

Здесь  $\alpha = 0.773$  и  $\beta = -0.634$  [7,21,22] — амплитуды разложения собственных функций атомных состояний  $\text{Ne}(1s_{2,4})$  промежуточного типа связи по волновым функциям  $jl$ -типа связи.

Усредненная по начальным квазимолекулярным состояниям и углу  $\theta_R$  вероятность ионизации в процессе столкновения

$$\bar{P}_i(E, \rho) = 2 \int_{R_t}^{\infty} \frac{\bar{\Gamma}_i(R) d(R)}{v(E, R, \rho)} \quad (18)$$

представляется в виде суммы вкладов прямого и обменного механизмов ионизации

$$\bar{P}_i(E, \rho) = \bar{P}_i^d(E, \rho) + \bar{P}_i^{ex}(E, \rho), \quad (19)$$

где каждая из вероятностей  $\bar{P}_i^d$  и  $\bar{P}_i^{ex}$  определяется выражением (18) с соответствующей шириной  $\bar{\Gamma}^d$  или  $\bar{\Gamma}^{ex}$ .

В (18) величина  $R_t(E, \rho)$  — минимальное расстояние между атомом Ne и молекулой  $\text{H}_2$ , которое достигается при энергии столкновения  $E$  и параметре удара  $\rho$  (величина  $R_t$  почти не зависит от  $q$  и  $\theta_R$ ),  $v(E, R, \rho) = v_{\infty}(1 - \bar{U}(R)/E - \rho^2/R^2)^{1/2}$ ,  $v_{\infty} = (2E/\mu)^{1/2}$ ,  $\mu$  — приведенная масса системы Ne- $\text{H}_2$ . Справедливость выражений (18) и (19) определяется установленным выше лишь незначительным отличием потенциальных поверхностей различных квазимолекулярных состояний и малостью вероятности ионизации в процессе столкновения. Последнее обстоятельство позволяет пренебречь уменьшением заселенности исходных квазимолекулярных состояний вследствие распада в процессе столкновения. Малость вероятности ионизации подтверждается расчетом для вклада прямого механизма  $\bar{P}_i^d$  (рис. 3) и экспериментальными данными для процесса пеннинговской ионизации с участием метастабильных атомов ( $i = 3, 5$ ), для которых процесс (1) определяется обменным механизмом. Действительно, сечение процесса (1) для столкновений  $\text{Ne}(1s_{3,5}) + \text{H}_2$  [9] существенно меньше, чем для столкновений  $\text{Ne}(1s_{3,5}) + \text{Ar}$ ,  $\text{Kt}$ ,  $\text{Xe}$  [2-9], а для последних  $P_i \lesssim 0.4$  [3] (при тепловых энергиях столкновения).

Усредненные по начальным состояниям сечения процесса (1)

$$\bar{\sigma}_i(E) = 2\pi \int_0^{\infty} P_i \rho d\rho \quad (20)$$

и константы скорости ионизации

$$K_i(T) = \frac{\bar{v}}{(kT)^2} \int_0^{\infty} E \bar{\sigma}_i(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE \quad (21)$$

( $\bar{v} = (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ ) также представляются в виде сумм вкладов прямого и обменного механизмов

$$\bar{\sigma}_i(E) = \bar{\sigma}_i^d(E) + \bar{\sigma}_i^{ex}(E), \quad (22)$$



$$K_i(T) = K_i^d(T) + K_i^{ex}(T). \quad (23)$$

С учетом малости вероятности ионизации в процессе столкновения каждая из величин  $\bar{\sigma}_i^{d(ex)}$ ,  $K_i^{d(ex)}$  в (22) и (23) представляется в виде однократного интеграла [31]

$$\bar{\sigma}_i^{d(ex)}(E) = \frac{4\pi}{v_\infty} \int_{R_0}^{\infty} \bar{\Gamma}_i^{d(ex)}(R) \left(1 - \frac{\bar{U}(R)}{E}\right)^{1/2} R^2 dR, \quad (24)$$

$$K_i^{d(ex)}(T) = 4\pi \int_0^{\infty} \bar{\Gamma}_i^{d(ex)}(R) \exp\left(-\frac{\bar{U}(R)}{kT}\right) R^2 dR, \quad (25)$$

где  $R_0(E) = R_t(E, \rho = 0)$ .

Отметим, что вклад в (25) области малых  $R$ , где расщепление потенциальных поверхностей становится существенным, при  $T \lesssim 1000$  К пренебрежимо мал, что позволяет использовать средний потенциал  $\bar{U}(R)$  во всей области интегрирования.

Вычисленные зависимости  $\bar{\sigma}_{2,4}^d(E)$  и  $K_{2,4}^d(T)$  приводятся на рис. 4, 5. Для определения вклада обменного механизма воспользуемся экспериментальными данными для процесса ионизации с участием метастабильных атомов. Так как потенциальные поверхности для всех квазимолекулярных состояний  $\text{Ne}(2p^5 3s)\text{-H}_2$  практически совпадают, то из разложений (16), (17) для обменных частей автоионизационных ширин получаем аналогичные представления для вкладов обменного механизма в сечения и константы скорости ионизации при столкновениях резонансно-возбужденных атомов ( $i = 2, 4$ ) через сечения и константы скорости ионизации для метастабильных атомов ( $i = 3, 5$ ). Таким образом, для сечений  $\bar{\sigma}_{2,4}$  и констант  $K_{2,4}$  имеем

$$\bar{\sigma}_2 = \bar{\sigma}_2^d + \alpha^2 \bar{\sigma}_3 + \beta^2 \bar{\sigma}_5, \quad (26)$$

$$\bar{\sigma}_4 = \bar{\sigma}_4^d + \beta^2 \bar{\sigma}_3 + \alpha^2 \bar{\sigma}_5, \quad (27)$$

$$K_2 = K_2^d + \alpha^2 K_3 + \beta^2 K_5, \quad (28)$$

$$K_4 = K_4^d + \beta^2 K_3 + \alpha^2 K_5, \quad (29)$$

где вычисленные зависимости  $\bar{\sigma}_{2,4}^d(E)$  и  $K_{2,4}^d(T)$  приводятся на рис. 4, 5, а для сечений  $\bar{\sigma}_{3,5}$  и констант  $K_{3,5}$  могут быть использованы экспериментальные значения.

В эксперименте [9] получены значения  $K_3(300 \text{ К}) = (6.5 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $K_5(300 \text{ К}) = (6.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Подстановка экспериментальных констант  $K_3 = K_5$  и вычисленных величин  $K_2^d(300 \text{ К}) = 2.4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $K_4^d(300 \text{ К}) = 1.7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  в (28), (29) дает  $K_2(300 \text{ К}) = 3.0 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $K_4(300 \text{ К}) = 8.2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Экспериментальные значения  $K_2(300 \text{ К}) = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [15],  $K_4(300 \text{ К}) = (7.5 \pm 2.0) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [9].

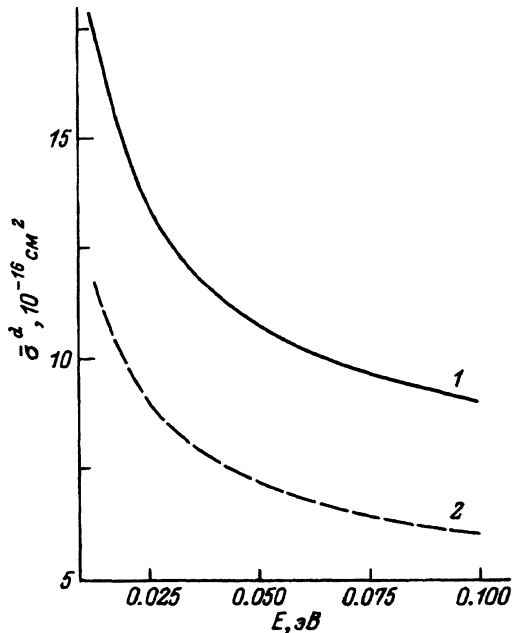


Рис. 4. Энергетические зависимости  $\bar{\sigma}_2^d(E)$  (1) и  $10 \cdot \bar{\sigma}_4^d(E)$  (2) для вкладов прямого механизма в полные сечения ионизации при столкновениях  $\text{Ne}(1s_2)$ ,  $\text{Ne}(1s_4)+\text{H}_2$ . Для столкновений  $\text{Ne}(1s_i)+\text{D}_2$  величина  $\bar{\sigma}_{i,\text{D}_2}^d = 1.25 \cdot \bar{\sigma}_{i,\text{H}_2}^d$ .

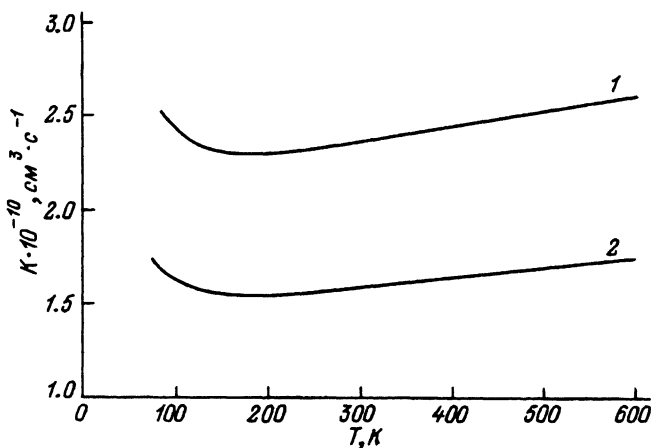


Рис. 5. Температурные зависимости  $K_2^d(T)$  (1) и  $10 \cdot K_4^d(T)$  (2) для вкладов прямого механизма в полные константы ионизации  $K_2$  и  $K_4$  при столкновениях  $\text{Ne}(1s_2)$ ,  $\text{Ne}(1s_4)+\text{H}_2$ .

Для столкновений  $\text{Ne}(1s_i)+\text{D}_2$  величина  $K_{i,\text{D}_2}^d = 0.92 \cdot K_{i,\text{H}_2}^d$ .

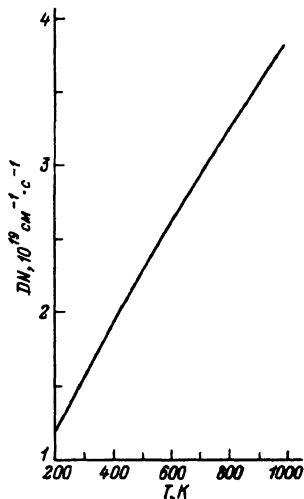


Рис. 6. Температурная зависимость величины  $D_{\text{Ne}(3s, 1s_i)\text{H}_2} \cdot N_{\text{H}_2}$  диффузии возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_i)$  в водороде ( $i = 2, 3, 4, 5$ ).

Для диффузии атомов  $\text{Ne}(3s, 1s_i)$  в дейтерии величина  $D_{\text{Ne}(3s)\text{D}_2} \cdot N_{\text{D}_2} = 0.74 \cdot D_{\text{Ne}(3s)\text{H}_2} \cdot N_{\text{H}_2}$ .

При анализе процессов ионизации (1) для столкновений  $\text{Ne}(3s, 1s_{2,4}) + \text{D}_2$  можно считать, что потенциальные поверхности квазимолекулы  $\text{Ne}(3s) - \text{D}_2$  совпадают с потенциальными поверхностями  $\text{Ne}(3s) - \text{H}_2$ , так как значения определяющих величину  $U_{300,300}(R, \theta_R)$  (7)–(11) характеристик молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  близки [32]. В этом случае константы скорости ионизации  $K_{i, \text{D}_2}^d(T)$  для столкновений  $\text{Ne}(1s_i) + \text{D}_2$  отличаются от представленных на рис. 5 констант  $K_{i, \text{H}_2}^d(T)$  для столкновений  $\text{Ne}(1s_i) - \text{H}_2$  дополнительным множителем  $\eta = \sigma_{i, \text{D}_2}^{ph} / \sigma_{i, \text{H}_2}^{ph}$  (см. (15), (25)). Сечения  $\bar{\sigma}_{i, \text{D}_2}^d(E)$  для столкновений  $\text{Ne}(1s_i) + \text{D}_2$  отличаются от представленных на рис. 4 сечений  $\bar{\sigma}_{i, \text{H}_2}^d(E)$  дополнительным множителем  $\kappa = (\mu_{\text{Ne}, \text{D}_2} / \mu_{\text{Ne}, \text{H}_2})^{1/2}$ , тогда как сечения  $\bar{\sigma}_{i, \text{D}_2}^d(v)$  отличаются от  $\bar{\sigma}_{i, \text{H}_2}^d(v)$  только множителем  $\eta$ . Для приведенных в [9, 30] сечений  $\sigma^{ph}$  получаем  $\eta = 0.92$ ,  $\kappa = 1.25$ . При определении величин  $K_{i, \text{D}_2}^{ex}$  и  $\bar{\sigma}_{i, \text{D}_2}^{ex}$ , как и для  $K_{i, \text{H}_2}^{ex}$ ,  $\bar{\sigma}_{i, \text{H}_2}^{ex}$  могут быть использованы экспериментальные значения  $K_3, K_5$  и  $\bar{\sigma}_3, \bar{\sigma}_5$  для метастабильных состояний.

При  $T = 300$  К для столкновений  $\text{Ne}^* + \text{D}_2$  в [9] получены экспериментальные константы  $K_3 = (8.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $K_5 = (7.5 \pm \pm 0.4) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Подстановка в (28), (29) вычисленных значений  $K_{2, \text{D}_2}^d(300 \text{ К}) = 2.2 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $K_{4, \text{D}_2}^d(300 \text{ К}) = 1.6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  и экспериментальных констант  $K_{3, \text{D}_2}, K_{5, \text{D}_2}$  дает  $K_{2, \text{D}_2}(300 \text{ К}) = 3.0 \times \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $K_{4, \text{D}_2}(300 \text{ К}) = 9.5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ . Экспериментальное значение  $K_{4, \text{D}_2}(300 \text{ К}) = (10.3 \pm 0.9) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Диффузия возбужденных атомов $\text{Ne}(2p^5 3s^{1,3} P_3)$ в водороде и дейтерии

При анализе кинетических уравнений для атомов  $\text{Ne}^*$  в газовой смеси низкого давления наряду с ионизацией необходимо учитывать также и процессы диффузии. Коэффициенты диффузии возбужденных атомов  $\text{Ne}(2p^5 3s^{1,3} P_J)$  в инертных газах приводятся в [21, 22]. Ниже вычислены коэффициенты диффузии возбужденных атомов  $\text{Ne}(3s^{1,3} P_J)$  в водороде и дейтерии. При расчете пренебрегалось возможностью ионизации и изменения вращательного состояния в процессе столкновения  $\text{Ne}^* + \text{H}_2, \text{D}_2$  [33].

Потенциальные поверхности взаимодействия  $\text{Ne}(3s) - \text{H}_2$  во всех квазимолекулярных состояниях практически совпадают (в достижимой для тепловых столкновений области  $R$ ). Поэтому коэффициенты диффузии  $D_{\text{Ne}(3s^{1,3} P_J) \text{H}_2}$  для всех четырех атомных состояний  $1, 3 P_J$  также совпадают  $D_{\text{Ne}(3s^{1,3} P_J) \text{H}_2} = D_{\text{Ne}(3s) \text{H}_2}$ .

Потенциал взаимодействия  $\text{Ne}(3s) - \text{H}_2$  слабо зависит от угла  $\theta_R$  (рис. 2), так что при расчете коэффициентов диффузии взаимодействие можно считать центральным. В определяющей процесс диффузии (при  $T \gtrsim 300$  К) области  $R$  средний потенциал  $\bar{U}(R)$  является отталкивательным и имеет экспоненциальный характер  $\bar{U}(R) = A \exp(-\alpha R)$ . Поэто-

Таблица. Экспериментальные и вычисленные значения констант скорости ионизации  $K_i$  (в  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>) для процессов (1) при  $T = 300$  К

Константы	H <sub>2</sub>		D <sub>2</sub>	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
$K_3$	$6.5 \pm 0.6$ [9]	—	$8.6 \pm 0.8$ [9]	—
$K_5$	$6.5 \pm 0.8$ [9]	—	$7.5 \pm 0.4$ [9]	—
$K_2^d$	—	24	—	22
$K_2^{ex}$	—	6	—	8.1
$K_4^d$	—	1.7	—	1.6
$K_4^{ex}$	—	6.5	—	7.9
$K_2$	$20 \pm 5$ [15]	30	—	30
$K_4$	$7.5 \pm 2.0$ [9]	8.2	$10.3 \pm 0.9$ [9]	9.5

му при вычислении значений  $DN$  использовались аппроксимации [34] численных расчетов диффузионных сечений для экспоненциального потенциала взаимодействия. Полученная температурная зависимость величины  $D_{Ne(3s)H_2} \cdot N_{H_2}$ , где  $N_{H_2}$  — концентрация молекул H<sub>2</sub>, приводится на рис. 6.

Для диффузии атомов Ne(3s) в дейтерии величина  $D_{Ne(3s)D_2} N_{D_2} = (\mu_{Ne,H_2} / \mu_{Ne,D_2})^{1/2} D_{Ne(3s)H_2} N_{H_2} = 0.74 D_{Ne(3s)H_2} N_{H_2}$ .

### Заключение

Представление (26)–(29) сечений  $\bar{\sigma}_i(E)$  и констант скорости  $K_i(T)$  ионизации (1) при столкновениях резонансно-возбужденных атомов Ne(3s, 1s<sub>i</sub>), где  $i = 2, 4$ , с молекулами H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub> в виде сумм вычисленных вкладов  $\bar{\sigma}_i^d$ ,  $K_i^d$  прямого механизма ионизации и вкладов  $\bar{\sigma}_i^{ex}$ ,  $K_i^{ex}$  обменного механизма, выраженных через экспериментальные сечения  $\bar{\sigma}_{3,5}$  и константы скорости  $K_{3,5}$  ионизации для метастабильных атомов Ne(3s, 1s<sub>i</sub>), где  $i = 3, 5$ , позволило получить значения  $K_{2,4}$  при  $T = 300$  К (см. таблицу).

При  $T = 300$  К основной вклад в константу скорости ионизации  $K_4$  для столкновений Ne(1s<sub>4</sub>)–H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> дает обменный механизм ( $K_4^d \approx 0.25 K_4^{ex}$ ), так как сила осциллятора  $f_4$  мала. Поэтому при тепловых энергиях экспериментальные значения величин  $\bar{\sigma}_3$ ,  $\bar{\sigma}_5$  и  $K_3$ ,  $K_5$  для метастабильных атомов Ne(3s<sup>3</sup> P<sub>0,2</sub>) являются достаточно хорошими оценками для сечений  $\bar{\sigma}_4$  и констант скорости  $K_4$  ионизации в процессах (1) с участием резонансно-возбужденного атома Ne(3s<sup>3</sup> P<sub>1</sub>). В то же время константа скорости ионизации  $K_2$  при  $T = 300$  К определяется прямым механизмом ( $K_2^d \approx 3.5 K_2^{ex}$ ), что связано с относительно большим значением силы осциллятора  $f_2$ . Таким образом, при тепловых энергиях хорошими оценками сечения  $\bar{\sigma}_2$  и константы скорости  $K_2$  ионизации (1) при столкновении Ne(3s<sup>1</sup> P<sub>1</sub>) + H<sub>2</sub> являются приведенные на рис. 4, 5 величины  $\bar{\sigma}_2^d$  и  $K_2^d$ . Для столкновений Ne(3s<sup>1</sup> P<sub>1</sub>) + D<sub>2</sub> величины  $\bar{\sigma}_{2,D_2}^d(E) = 1.25 \bar{\sigma}_{2,H_2}^d(E)$  и  $K_{2,D_2}^d(T) = 0.92 K_{2,H_2}^d(T)$  также являются хорошими оценками для сечения  $\bar{\sigma}_{2,D_2}(E)$  и константы скорости  $K_{2,D_2}(T)$  ионизации. Отметим, что процессы ионизации (1) для

состояния  $1s_2(3s^1P_1)$  идут значительно (в четыре раза) эффективнее, чем для состояний  $1s_{3,4,5}(3s^3P_{0,1,2})$ .

Авторы благодарны А.З.Девдариани и Ю.Н.Себякину за обсуждение работы.

### Список литературы

- [1] Басов Н.Г., Данилычев В.А. // УФН. 1986. Т. 148. № 1. С. 55–100.
- [2] Niehaus A. // Physics of Electronic and Atomic Collisions. Inv. Papers XII ICPEAC. North. Holland, 1982. P. 237–254.
- [3] Aquilar-Navarro A., Brunetti B., Rosi S. et al. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. N 2. P. 773–779.
- [4] Bu ert W., Bregel T., Allan R.J. et al. // Z. Phys. 1985. Vol. A320. N 2. P. 105–123.
- [5] Verheijen M.J., Beijerinck H.C.W. // Chem. Phys. 1986. Vol. 102. N 1, 2. P. 255–273.
- [6] Aquilar A., Bianco S., Brunetti B. et al. // Mol. Phys. 1990. Vol. 71. N 4. P. 897–901.
- [7] Загребин А.Л., Себякин Ю.Н. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 9. С. 17–24.
- [8] Девдариани А.З., Загребин А.Л., Себякин Ю.Н. // Процессы ионизации с участием возбужденных атомов. Л., 1989. С. 70–98.
- [9] Yokoyama A., Hatano Y. // Chem. Phys. 1981. Vol. 63. N 1. P. 59–65.
- [10] Marshall T. // J. Appl. Phys. 1965. Vol. 36. N 3. P. 712–717.
- [11] Brom J.M.Jr., Kolts J.H., Setser P.W. // Chem. Phys. Lett. 1978. Vol. 55. N 1. P. 44–47.
- [12] Hotop H., Niehaus A. // Z. Phys. 1968. Vol. 215. N 4. P. 395–407.
- [13] West W.P., Cook T.B., Dunning F.B., Rundel R.D., Stebbings R.F. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. N 3. P. 1237–1242.
- [14] Bussert W., Ganz J., Hotop H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1983. Vol. 95. N 3. P. 277–284.
- [15] Борисов В.Б., Егоров В.С., Пастор А.А., Сердобинцев П.Ю. // Тез. докл. IV Все-союз. конф. по физике газового разряда. М., 1988. Т. 2. С. 95–96.
- [16] Иванов Г.К. // Теор. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. № 2. С. 115–120.
- [17] Зембеков А.А., Иванов Г.К. // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982. С. 142–158.
- [18] Загребин А.Л., Павловская Н.А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 435–445.
- [19] Загребин А.Л., Церковный С.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 6. С. 729–734.
- [20] Братцев В.Ф. Таблицы атомных волновых функций. Л., 1977.
- [21] Девдариани А.З., Загребин А.Л. // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1989. Вып. 15. С. 44–93.
- [22] Devdariani A.Z., Zagrebini A.L., Vlagoev K.B. // Ann. Phys. Fr. 1989. Vol. 14. N 15. P. 467–604.
- [23] Девдариани А.З., Загребин А.Л., Касьяненко С.В. и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 2. С. 368–378.
- [24] Devdariani A.Z., Zagrebini A.L., Kasyanenko S.V. et al. // J. Phys. 1987. Vol. B20. N 11. P. 2447–2466.
- [25] Child H.S. Molecular Collisions Theory. London: Academic Press, 1974.
- [26] Penselle A., Runge S. // J. Phys. 1984. Vol. B17. N 23. P. 4689–4700.
- [27] Смирнов Б.М., Фирсов О.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1965. Т. 2. Вып. 6. С. 478–482.
- [28] Katsuura K.K. // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. N 11. P. 3771–3775.
- [29] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М., 1986.
- [30] Cook G.R., Metzger P.H. // J. Opt. Soc. Am. 1964. Vol. 54. N 8. P. 968–972.
- [31] Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М., 1982.
- [32] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М., 1980.
- [33] Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М. Явления переноса в слабоионизованной плазме. М., 1975.
- [34] Редько Т.П. // Вестник ЛГУ. Серия физ. хим. 1981. № 16. С. 9–13.

С.-Петербургский механический институт

Поступило в Редакцию  
10 сентября 1991 г.